

DERWENT- 1997-311866

ACC-NO:

DERWENT- 199729

WEEK:

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Reducing consumption or loss of copper catalyst during 1,2-dichloroethane manufacture - comprises classifying rubbed off copper particles according to size, returning large particles to reaction zone and heat treating fine particles

INVENTOR: LORK, W; PERKOW, H ; GREVE, A ; HEIDELMEIER, A

PRIORITY-DATA: 1995DE-1046068 (December 9, 1995)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
DE 19546068 A1	June 12, 1997	N/A	008	C07C 019/045
WO 9721654 A1	June 19, 1997	G	019	C07C 017/156

INT-CL A62D003/00, B09B001/00 , C07B035/06 , C07C017/152 , C07C017/156 ,  
(IPC): C07C017/38 , C07C019/045 , C22B015/00 , C22B021/00

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 19546068A \* Lork et al.

BASIC-ABSTRACT:

Reducing the consumption or loss of catalyst during manufacture of 1,2-dichloroethane (using the oxychlorination process in a copper-containing fluid bed reactor in a reaction zone, and in which rubbed off catalyst particles are separated from the 1,2-chloroethane gas in a dry zone) comprises classifying the rubbed off catalyst particles according to their particle size and returning particles of a particular size to the reaction zone.

PREFERRED PROCESS - The particles are classified into large particles greater than 5  $\mu$  m and small fractions smaller than 5  $\mu$  m. The large particles are returned to the reaction zone and the fine fraction is heated at 300-800 (preferably 600-800) deg. C. The heat-treated gas effluent is then incinerated at above 900 (preferably above 1000) deg. C, destroying furans and dioxin. Copper and aluminium are recovered from the fine fraction and then disposed of under controlled conditions.

ADVANTAGE - The consumption of the copper catalyst is reduced. Problems regarding waste disposal are reduced, and furan and dioxin gases generated during the process are incinerated (see 'Preferred Process').



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 195 46 068 A 1**

②1 Aktenzeichen: 195 46 068.5  
②2 Anmeldetag: 9. 12. 95  
④3 Offenlegungstag: 12. 6. 97

⑤1 Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**C 07 C 19/045**  
C 07 C 17/152  
A 62 D 3/00  
C 07 B 35/06  
B 09 B 1/00  
C 22 B 15/00  
C 22 B 21/00  
// (B01J 27/122,  
101:32)

**DE 195 46 068 A 1**

⑦1 Anmelder:  
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:  
Lork, Winfried, Dipl.-Ing., 50374 Erftstadt, DE;  
Porkow, Helmut, Dipl.-Chem. Dr., 50374 Erftstadt, DE

⑥4 Verfahren zur Reduzierung des Katalysatorverbrauchs und verunreinigter Katalysatorabfälle bei der Herstellung von 1,2-Dichlorethan

⑤7 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduzierung des Katalysatorverbrauchs und verunreinigter Katalysatorabfälle bei der Herstellung von 1,2-Dichlorethan nach dem Oxichlorierungsverfahren an einem kupferhaltigen Wirbelbettkatalysator in einer Reaktionszone und bei dem man den Katalysatorabrieb in einer trockenen betriebenen Trennzone aus dem rohen 1,2-Dichlorethan-Gasstrom abtrennt, dadurch gekennzeichnet, daß man den Katalysatorabrieb klassiert und bestimmte Kornfraktionen wieder in die Reaktionszone zurückführt.

**DE 195 46 068 A 1**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduzierung des Katalysatorverbrauchs und verunreinigter Katalysatorabfälle bei der Herstellung von 1,2-Dichlorethan nach dem Oxichlorierungsverfahren an einem kupferhaltigen Wirbelbettkatalysator in einer Reaktionszone und bei dem man den Katalysatorabrieb in einer trocken betriebenen Trennzone aus dem rohen 1,2-Dichlorethan-Gasstrom abtrennt.

Die großtechnische Herstellung von 1,2-Dichlorethan erfolgt sowohl durch Umsetzung von Ethylen und Chlor (Direktchlorierung) als auch durch Reaktion von Ethylen, Chlorwasserstoff und Sauerstoff (Oxichlorierung).

In der Oxichlorierung wird bei der Umsetzung an einem kupferhaltigen Katalysator neben 1,2-Dichlorethan auch Wasser gebildet. In der überwiegenden Anzahl von Produktionsanlagen wird dabei als Katalysator ein Wirbelbettkatalysator eingesetzt, der aus Kupferchlorid, verschiedenen Promotoren und Aluminiumoxid als Trägermaterial besteht. Als Oxidationsmittel wird Luft, reiner Sauerstoff oder mit Sauerstoff angereicherte Luft verwendet.

In der DE-A-40 33 048 wird ein Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dichlorethan durch Oxichlorierung von Ethylen, Chlorwasserstoff und Sauerstoff bei Temperaturen von 200 bis 250°C und Drücken von 2 bis 5 bar in Gegenwart eines aus Kupfer(II)chlorid auf Aluminiumoxid als Träger bestehenden Katalysators in einem durch Kreislaufgas fluidisierten Wirbelbett als Reaktionszone beschrieben. Die Reaktionsgase werden unter Druck in drei Kondensationsstufen abgekühlt. In der ersten Kondensationsstufe wird zusammen mit dem kondensierten 1,2-Dichlorethan und Wasser auch der Katalysatorabrieb abgeschieden und mit dem Wasser ausgetragen.

Die DE-A-43 03 086 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dichlorethan, bei dem durch Behandlung der Reaktionsgase in einer Waschzone ein bereits sehr reines 1,2-Dichlorethan erzeugt wird, welches ohne aufwendige Destillation zur Herstellung von Vinylchlorid eingesetzt werden kann. Das bei diesem Verfahren anfallende katalysatorhaltige Abwasser wird nach Strippung zur Entfernung von Chlorkohlenwasserstoffen aus dem Prozeß abgelassen.

Schließlich beschreibt die DE-A-41 32 030 ein Verfahren zur trockenen Entfernung des Katalysatorabriebs aus dem rohen 1,2-Dichlorethan-Gasstrom nach Austritt aus dem Reaktor mittels Staubabscheider oder Elektrofilter, wobei nach Strippung ein Abwasser aus dem Prozeß abgelassen wird, welches nahezu keine Schwermetalle und anorganischen Schlamm enthält.

Nachteilig bei dem vorstehend beschriebenen Stand der Technik ist jedoch, daß der Katalysator nach Gebrauch verworfen werden muß und außerdem erhebliche Entsorgungsprobleme bereitet, da der Katalysatorabrieb mit unter anderem mit Dioxinen und Furanen belastet ist.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, bei dem der Verbrauch an Katalysator auf ein Minimum reduziert wird und außerdem Dioxine und Furane zerstört werden, so daß eine Umweltbelastung durch solche oder ähnliche Stoffe minimiert wird.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren der eingangs beschriebenen Art, dadurch gekennzeichnet, daß man den Katalysatorabrieb klassiert und bestimmte Kornfraktionen wieder in die Reaktionszone zurückführt.

Das Verfahren gemäß der Erfindung ist weiterhin dadurch gekennzeichnet, daß

- a) man den Katalysatorabrieb in eine Grob- und eine Feinfraktion klassiert,
- b) die Grobfraktion einer Korngröße  $> 5 \mu\text{m}$  entspricht,
- c) die Feinfraktion einer Korngröße von  $< 5 \mu\text{m}$  entspricht,
- d) man die Grobfraktion in die Reaktionszone zurückführt,
- e) man die Feinfraktion bei 300–800°C thermisch nachbehandelt,
- f) man bei 600–800°C nachbehandelt,
- g) man die nachbehandelten Abgase in einen Verbrennungssofen einleitet,
- h) der Verbrennungssofen eine Temperatur oberhalb 900°C aufweist,
- i) die Temperatur des Verbrennungssofens mehr als 1000°C beträgt,
- j) man aus der Feinfraktion Kupfer und/oder Aluminium zurückgewinnt,
- k) man die Feinfraktion kontrolliert deponiert.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Entfernung von Dioxinen und/oder Furanen aus dem Katalysatorabrieb.

Das Verfahren gemäß der Erfindung wird nachstehend anhand der beigelegten Zeichnungen Fig. 1 und Fig. 2 näher erläutert.

Über Leitung 1 mit Vorwärmer 2 wird ein Chlorwasserstoffstrom dem Reaktor 7 zugeführt. Gleichzeitig werden Sauerstoff über Leitung 3 mit Vorwärmer 4 und Ethylen über Leitung 5 mit Vorwärmer 6 in den Reaktor 7 geleitet. Im Reaktor 7 befindet sich der Katalysator. Der rohe 1,2-Dichlorethan-Gasstrom strömt über Zyklon 8 und Leitung 25 in den Staubabscheider 26. Die mitgerissenen Katalysatorteilchen fallen aus dem Zyklon 8 zurück in den Reaktor 7. Der Katalysatorabrieb wird am Schlauchfilter 27 abgetrennt und sammelt sich im Staubabscheider 26 an. Die Schlauchfilter 27 werden periodisch mit Kreislaufgas über die Leitungen 43 und 44 sowie Kompressor 42 zur Reinigung rückgespült.

Der abgeschiedene Katalysatorabrieb fällt durch die Gasschleuse 28 und Fallrohr 29 in den Desorber 30. Über die Leitung 33 mit Erhitzer 34 und Leitung 35 wird das Begasungsmedium in den Desorber 30 geblasen. Das Begasungsmedium strömt anschließend über Leitung 36 in den Staubabscheider 26. Mittels der Ventile 37, 38 und 39 kann das Begasungsmedium in erhitztem oder kaltem Zustand dem Desorber 30 zugeführt werden.

Der rohe 1,2-Dichlorethan-Gasstrom wird nach Passieren des Staubabscheiders 26 über Leitung 40 der Kondensation 9, die als 1. Kondensationszone wirkt, zugeführt, wo er mit dem Reaktionswasser aus Trennbehälter 12 über Pumpe 17 und Leitung 18 auf etwa 95°C gekühlt wird. Dabei löst sich der nicht umgesetzte

Chlorwasserstoff im Reaktionswasser. Über Leitung 41 wird ein Teil des Reaktionswassers ausgeschleust und einer Strippung zugeführt. Über Leitung 10 und Kühler 11, der als 2. Kondensationszone wirkt, wird der 1,2-Dichlorethan-Gasstrom auf etwa 40°C gekühlt, kondensiert und im Trennbehälter 12 in eine 1,2-Dichlorethan- und Wasserphase getrennt.

Die flüssige 1,2-Dichlorethanphase wird über Leitung 15 und Pumpe 16 zur weiteren Reinigung entnommen; die gasförmigen Anteile werden im Kühler 13, der als 3. Kondensationszone wirkt, auf 5 bis 18°C gekühlt und das Kondensat im Abscheider 14 in eine Flüssigphase, die in den Trennbehälter 12 abfließt, und eine Gasphase getrennt. Die Gasphase wird über Leitung 20, Kompressor 21, Leitung 22, Vorheizler 23 und Leitung 24 zum Reaktor 7 rückgeführt. Über Leitung 19 wird ein Teilgasstrom einer Verbrennung zugeführt.

Der desorbierte Katalysatorabrieb wird über die Gasschleuse 31 und Fallrohr 32 ausgeschleust und in dem Behälter 45 gesammelt. Aus diesem Behälter 45 kann je nach Mengenanfall der Katalysatorabrieb sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich entsprechend dem Verfahren der Erfindung weiter aufgearbeitet werden.

Üblicherweise erfolgt in ein- bis vierwöchentlichem Rhythmus der Abzug des Abriebs über Leitung 46 in den Zyklonsichter 45. Dieser Trennapparat ist so ausgelegt, daß über Leitung 48 eine Kornfraktion > 5 µm und über Leitung 49 eine zweite Kornfraktion < 5 µm abgezogen wird. Während die Kornfraktion > 5 µm wieder in die Reaktionszone zurückgeführt wird, erfolgt die Behandlung der Kornfraktion < 5 µm zur thermischen Entfernung der Dioxine und Furane in einem Muffelofen bei Temperaturen zwischen 300 und 800°C unter gleichzeitiger Zuführung von Luft über Leitung 50. Die so thermisch behandelte Feinfraktion, die nach 10–24 Stunden dioxin- und furanfrei ist, wird über Leitung 53 abgezogen, abgekühlt und abgefüllt. Sie kann nun einer Verwertung zur Metallrückgewinnung zugeführt oder andersweitig eingesetzt werden.

Die aus der Muffel 51 abziehenden Abgase werden über Leitung 52 in einen Verbrennungssofen 54 eingeführt, in dem bei Temperaturen von > 900°C eine quantitative Umsetzung aller im Abgas des Muffelofens 51 befindlichen Stoffe zu z. B. Kohlendioxid, Wasserdampf und Chlorwasserstoff gewährleistet ist. Entsprechend dem Stand der Technik können die Abgase in Wasser- oder Natronlaugewaschen zur Entfernung von z. B. Chlorwasserstoff nachgereinigt werden.

#### Beispiel 1 (gemäß Fig. 1 und 2)

5.930 Nm<sup>3</sup>/h Chlorwasserstoff wurden über Leitung 1 und Vorwärmer 2 auf 160°C erhitzt, 1.610 Nm<sup>3</sup>/h Sauerstoff wurden über Leitung 3 und Vorwärmer 4 auf 140 °C erhitzt und gemeinsam in den Reaktor 7 eingeleitet. 3.000 Nm<sup>3</sup>/h Ethylen wurden über Leitung 5 und Vorwärmer 6 auf 160°C erhitzt und gemeinsam dem Reaktor 7 zugeführt. Im Reaktor befanden sich 40 t Wirbelbett-Katalysator (Aluminiumoxid mit einem Cu-Gehalt von 4 Gew.-%) mit folgender Kornverteilung:

Korngröße [µm]	Anteil (Durchgang) [Gew.-%]
< 20	3
< 32	5
< 41	25
< 50	53
< 61	82
< 82	96

Die Reaktionswärme wurde über einen Heißwasserkreislauf unter Dampfgewinnung abgeführt. Das Reaktionsgas durchströmte nach Verlassen des Wirbelbettes zur Abscheidung von mitgerissenen Katalysatorpartikeln im oberen Teil des Reaktors den Zyklon 8, bevor es über Leitung 25 mit einer Temperatur von 210°C durch die Schlauchfilter 27 gedrückt wurde. Im Staubabscheider sammelten sich stündlich 1,5 kg/h Katalysatorabrieb. Nach Passieren des Staubabscheiders 26 trat das Reaktionsgas über Leitung 40 in die Kondensationsstufe 9 ein. In dieser Stufe wurde es mit dem Wasser aus Trennbehälter 12 über Leitung 18 auf etwa 95°C und in den beiden weiteren Kondensationsstufen 2 und 3 (Kühler 11 und 13) bis auf 6°C abgekühlt.

Während aus dem Trennbehälter 12 stündlich 12,9 t 1,2-Rohdichlorethan zur weiteren destillativen Aufarbeitung über Leitung 15 und Pumpe 16 abgezogen wurden, fielen am Boden der ersten Reinigungsstufe stündlich 2,7 t Reaktionswasser an. Das Reaktionswasser wurde über Leitung 41 einer Strippkolonne zugeleitet.

Aus dem nach der dritten Kondensationsstufe verbleibenden Gas wurden geringe Mengen gasförmiger Nebenprodukte wie Kohlenmonoxid und Kohlendioxid über Leitung 19 ausgeschleust und einer Verbrennungsanlage zugeführt, während das restliche Gas als Kreisgas über Leitung 22 und 24 mittels Kompressor 21 wieder in den Reaktor 7 gedrückt wurde.

Der aus dem Staubabscheider 26 abgelassene und im Desorber 30 bei einer Temperatur von 180 °C mit 4 m<sup>3</sup>/h Stickstoff über einen Zeitraum von 3 Stunden behandelte Katalysator wurde anschließend über Leitung 32 in den Sammelbehälter 45 überführt. Er hatte folgende Korngrößenverteilung:

Korngröße [ $\mu\text{m}$ ]	Anteil (Durchgang) [Gew.-%]
< 5	14
< 10	28
< 16	70
< 20	90

Nach 14 Tagen wurden 500 kg gesammelter Katalysatorabrieb dem Zyklonsichter 47 über Leitung 46 zur Klassierung zugeleitet. Innerhalb von 10 Stunden wurden dabei 425 kg Katalysator mit einer Kornfraktion von > 5  $\mu\text{m}$  als Grobgut ausgetragen, während 75 kg Abrieb mit einer Kornfraktion von < 5  $\mu\text{m}$  als Feingut gewonnen wurde. Diese Feinfraktion, die einen PCDD-/PCDF-Gehalt von 28,4  $\mu\text{g}$  aufwies, wurde dann über Leitung 49 in den Muffelofen 51 gegeben.

Zur Entfernung der Dioxine/Furane wurde der Katalysatorabrieb über einen Zeitraum von 24 Stunden mit einem Luftstrom von 10  $\text{m}^3/\text{h}$  bei einer Temperatur von 600°C behandelt, wobei die Abgase aus dem Muffelofen 51 direkt über Leitung 52 in den Verbrennungsofen 54 eingeführt wurden. In diesem Verbrennungsofen wurden noch weitere flüssige und gasförmige Rückstände aus der 1,2-Dichlorethan-/Vinylchloridproduktion bei 1250°C verbrannt.

Die Abgase der Brennkammer 54 enthielten 0,020 ng TE/ $\text{m}^3$  Abgas, während die aus dem Muffelofen 51 abgezogene Katalysatorfeinfraktion nur noch 0,011  $\mu\text{g}$  TE/kg enthielt.

Die über Leitung 48 abgezogene Kornfraktion > 5  $\mu\text{m}$  (425 kg) wurde wieder in den Reaktor 7 zurückgeführt.

Durch die Klassierung und den Wiedereinsatz der Grobfraktion konnte so der Katalysatorabfall um ca. 85% reduziert werden, denn anstelle von ca. 12 t/Jahr fiel nur noch ca. 2 t/Jahr feiner Katalysatorabrieb an. Durch die thermische Nachbehandlung der Feinfraktion mit anschließender Nachverbrennung der Abgase wurden dabei über 99% der im Abrieb befindlichen Dioxine und Furane zerstört, so daß der Transport ohne besondere behördliche Auflagen erfolgen konnte.

Nicht nur der Transport sondern auch der Einsatz der Feinfraktion in die Wiederverwertung wurden durch die beschriebene Behandlung wesentlich vereinfacht.

#### Beispiel 2 (gemäß Fig. 1 und 2)

5.910  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Chlorwasserstoff wurden über Leitung 1 und Vorwärmer 2 auf 150°C erhitzt, 1.600  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Sauerstoff wurden über Leitung 3 und Vorwärmer 4 auf 140 °C erhitzt und gemeinsam in den Reaktor 7 eingeleitet. 3.000  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Ethylen wurden über Leitung 5 und Vorwärmer 6 auf 150°C erhitzt und gemeinsam dem Reaktor 7 zugeführt. Im Reaktor befanden sich 40 t Wirbelbett-Katalysator (Aluminiumoxid mit einem Cu-Gehalt von 4 Gew.-%) mit folgender Kornverteilung:

Korngröße [ $\mu\text{m}$ ]	Anteil (Durchgang) [Gew.-%]
< 20	4
< 32	6
< 41	26
< 50	54
< 61	82
< 82	96

Die Reaktionswärme wurde über einen Heißwasserkreislauf unter Dampfgewinnung abgeführt. Das Reaktionsgas durchströmte nach Verlassen des Wirbelbettes zur Abscheidung von mitgerissenen Katalysatorteilchen im oberen Teil des Reaktors den Zyklon 8, bevor es über Leitung 25 mit einer Temperatur von 210°C durch die Schlauchfilter 27 gedrückt wurde.

Im Staubabscheider sammelten sich stündlich 1,6 kg/h Katalysatorabrieb. Nach Passieren des Staubabscheiders 26 trat das Reaktionsgas über Leitung 40 in die Kondensationsstufe 9 ein. In dieser Stufe wurde es mit dem Wasser aus Trennbehälter 12 über Leitung 18 auf etwa 95°C und in den beiden weiteren Kondensationsstufen 2 und 3 (Kühler 11 und 13) bis auf 6°C abgekühlt. Während aus dem Trennbehälter 12 stündlich 12,9 t 1,2-Rohdichlorethan zur weiteren destillativen Aufarbeitung über Leitung 15 und Pumpe 16 abgezogen wurden, fielen am Boden der ersten Reinigungsstufe stündlich 2,7 t Reaktionswasser an. Das Reaktionswasser wurde über Leitung 41 einer Strippkolonne zugeleitet.

Aus dem nach der dritten Kondensationsstufe verbleibenden Gas wurden geringe Mengen gasförmiger

Nebenprodukte wie Kohlenmonoxid und Kohlendioxid über Leitung 19 ausgeschleust und einer Verbrennungsanlage zugeführt, während das restliche Gas als Kreisgas über Leitung 22 und 24 mittels Kompressor 21 wieder in den Reaktor 7 gedrückt wurde.

Der aus dem Staubabscheider 26 abgelassene und im Desorber 30 bei einer Temperatur von 180°C mit 5 m<sup>3</sup>/h Stickstoff über einen Zeitraum von 5 Stunden behandelte Katalysator wurde anschließend über Leitung 32 in den Sammelbehälter 45 überführt. Er hatte folgende Kornverteilung:

Korngröße [µm]	Anteil (Durchgang) [Gew.-%]
< 5	19
< 10	35
< 16	68
< 20	90

Nach 10 Tagen wurden 384 kg gesammelter Katalysatorabrieb dem Zyklonsichter 47 über Leitung 46 zur Klassierung zugeleitet. Innerhalb von 10 Stunden wurden dabei 310 kg Katalysator mit einer Kornfraktion von > 5 µm ausgetragen, während 74 kg Abrieb mit einer Kornfraktion von < 5 µm gewonnen wurde. Diese Feinfraktion, die einen Dioxin/Foran-Gehalt von 53,7 µg TE/kg aufwies, wurde dann über Leitung 49 in den Muffelofen 51 gegeben.

Zur Entfernung der Dioxine/Furane wurde der Katalysatorabrieb über einen Zeitraum von 10 Stunden mit einem Luftstrom von 12 m<sup>3</sup>/h bei einer Temperatur von 800°C behandelt, wobei die Abgase aus der Muffel 51 direkt über Leitung 52 in den Verbrennungsofen 54 eingeführt wurden. In diesem Verbrennungsofen wurden noch andere gasförmige Rückstände aus der 1,2-Dichlorethan-/Vinylchloridproduktion bei 1.000°C verbrannt.

Die Abgase der Brennkammer 54 enthielten 0,024 ng TE/m<sup>3</sup> Abgas, während die aus der Muffel 51 abgezogene Katalysatorfeinfraktion nur noch 0,004 µg TE/kg enthielt.

Die über Leitung 48 abgezogene Kornfraktion < 5 µm (310 kg) wurde wieder in den Reaktor 7 zurückgeführt.

Durch die Klassierung und den Wiedereinsatz der Grobfraktion konnte so der Katalysatorabfall um ca. 80% reduziert werden, denn anstelle von ca. 13 t/Jahr fiel nur noch ca. 2,5 t/Jahr feiner Katalysatorabrieb an. Durch die thermische Nachbehandlung der Feinfraktion mit anschließender Nachverbrennung der Abgase wurden dabei über 99,99% der im Abrieb befindlichen Dioxine und Furane zerstört, so daß der Transport ohne besondere behördliche Auflagen erfolgen konnte.

Nicht nur der Transport sondern auch der Einsatz der Feinfraktion in die Wiederverwertung wurden durch die beschriebene Behandlung wesentlich vereinfacht.

Der Stand der Technik gemäß DE-A-41 32 030 wird anhand der Fig. 1 und Beispiel 3 beschrieben:

#### Beispiel 3 (gemäß Fig. 1)

5.900 Nm<sup>3</sup>/h Chlorwasserstoff wurden über Leitung 1 und Vorwärmer 2 auf 160 °C erhitzt, 1.590 Nm<sup>3</sup>/h Sauerstoff wurden über Leitung 3 und Vorwärmer 4 auf 140 °C erhitzt und gemeinsam in den Reaktor 7 eingeleitet. 3.000 Nm<sup>3</sup>/h Ethylen wurden über Leitung 5 und Vorwärmer 6 auf 160°C erhitzt und gemeinsam dem Reaktor 7 zugeführt. Im Reaktor befanden sich 40 t Wirbelbett-Katalysator (Aluminiumoxid mit einem Cu-Gehalt von 4 Gew.-%) mit folgender Kornverteilung:

Korngröße [µm]	Anteil (Durchgang) [Gew.-%]
< 20	1
< 32	3
< 41	20
< 50	50
< 61	78
< 82	76

Die Reaktionswärme wurde über einen Heißwasserkreislauf unter Dampfgewinnung abgeführt. Das Reaktionsgas durchströmte nach Verlassen des Wirbelbettes zur Abscheidung von mitgerissenen Katalysatorteilchen im oberen Teil des Reaktors den Zyklon 8, bevor es über Leitung 25 mit einer Temperatur von 210°C durch die Schlauchfilter 27 gedrückt wurde. Im Staubabscheider sammelten sich stündlich 1,2 kg/h Katalysatorabrieb.

Nach Passieren des Staubabscheiders 26 trat das Reaktionsgas über Leitung 40 in die Kondensationsstufe 9

ein. In dieser Stufe wurde es mit dem Wasser aus Trennbälter 12 über Leitung 18 auf etwa 95°C und in den beiden weiteren Kondensationsstufen 2 und 3 (Kühler 11 und 13) bis auf 6°C abgekühlt. Während aus dem Trennbälter 12 stündlich 12,8 t 1,2-Rohdichlorethan zur weiteren destillativen Aufarbeitung über Leitung 15 und Pumpe 16 abgezogen wurden, fielen am Boden der ersten Reinigungsstufe stündlich 2,6 t Reaktionswasser an. Das Reaktionswasser wurde über Leitung 41 einer Strippkolonne zugeleitet.

Aus dem nach der dritten Kondensationsstufe verbleibenden Gas wurden geringe Mengen gasförmiger Nebenprodukte wie Kohlenmonoxid und Kohlendioxid über Leitung 19 ausgeschleust und einer Verbrennungsanlage zugeführt, während das restliche Gas als Kreisgas über Leitung 22 und 24 mittels Kompressor 21 wieder in den Reaktor 7 gedrückt wurde.

Der aus dem Staubabscheider 26 abgelassene und im Desorber 30 bei einer Temperatur von 180°C mit 3 m<sup>3</sup>/h Stickstoff über einen Zeitraum von 3 Stunden behandelte Katalysator wurde anschließend über Leitung 32 in den Sammelbehälter 45 überführt. Er hatte folgende Kornverteilung:

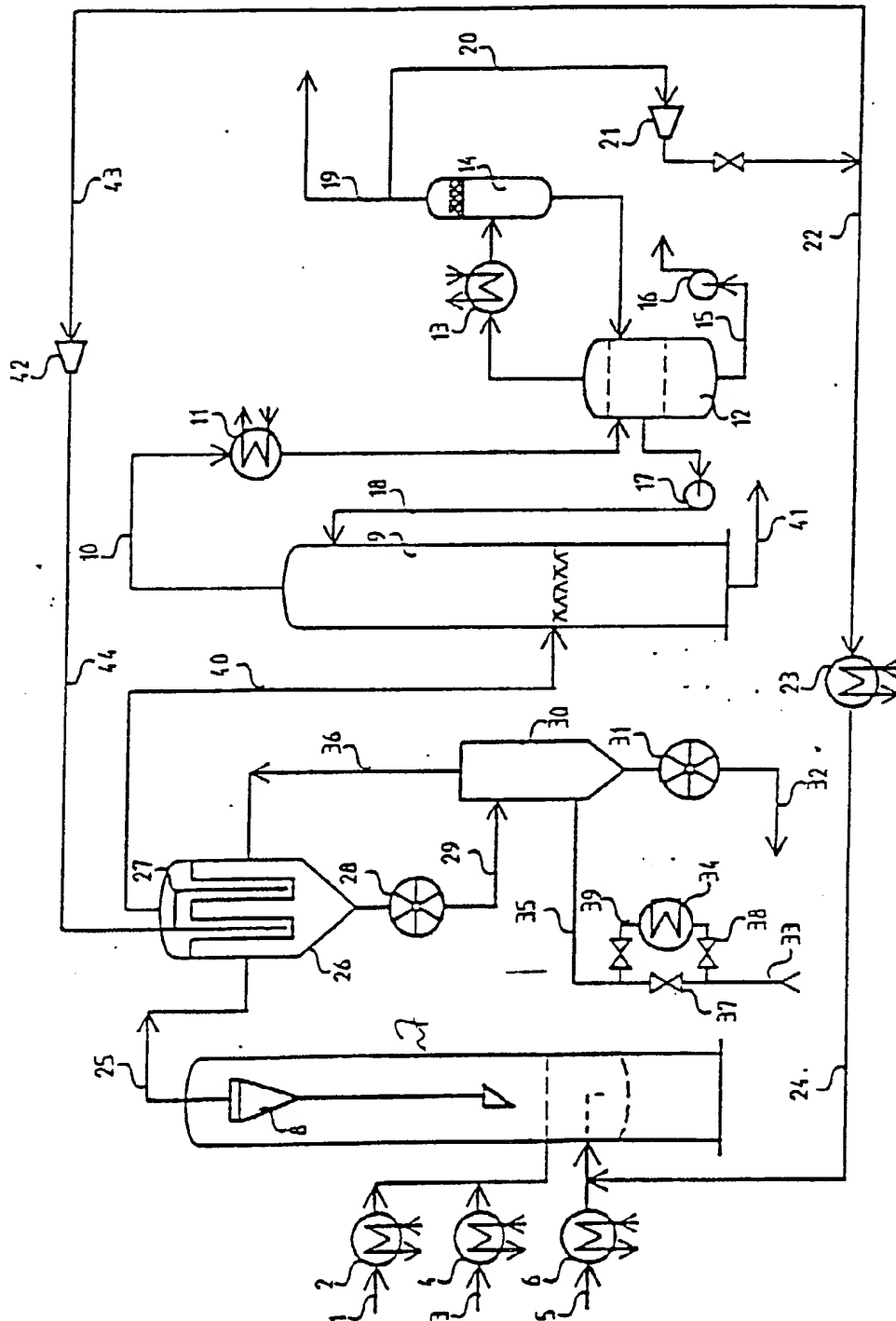
Korngröße [µm]	Anteil (Durchgang) [Gew.-%]
< 5	8
< 10	20
< 16	65
< 20	89

Der Dioxin-/Furangehalt betrug 35,7 µg TE/kg Katalysatorabrieb. Pro Jahr fiel so ca. 10 t Katalysatorabrieb an, der anschließend in einer Untertagedeponie als Sonderabfall abgelagert werden mußte.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Reduzierung des Katalysatorverbrauchs und verunreinigter Katalysatorabfälle bei der Herstellung von 1,2-Dichlorethan nach dem Oxichlorierungsverfahren an einem kupferhaltigen Wirbelbett-katalysator in einer Reaktionszone und bei dem man den Katalysatorabrieb in einer trocken betriebenen Trennzone aus dem rohen 1,2-Dichlorethan-Gasstrom abtrennt, dadurch gekennzeichnet, daß man den Katalysatorabrieb klassiert und bestimmte Kornfraktionen wieder in die Reaktionszone zurückführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Katalysatorabrieb in eine Grob- und eine Feinfraktion klassiert.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Grobfraktion einer Korngröße > 5 µm entspricht.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Feinfraktion einer Korngröße von < 5 µm entspricht.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Grobfraktion in die Reaktionszone zurückführt.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1, 2 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Feinfraktion bei 300—800°C thermisch nachbehandelt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man bei 600—800 °C nachbehandelt.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die nachbehandelten Abgase in einen Verbrennungssofen einleitet.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Verbrennungssofen eine Temperatur oberhalb 900°C aufweist.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur mehr als 1000°C beträgt.
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man aus der Feinfraktion Kupfer und/oder Aluminium zurückgewinnt.
12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Feinfraktion kontrolliert deponiert.
13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 10 zur Entfernung von Dioxinen und/oder Furanen aus dem Katalysatorabrieb.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen



**FIG. 1**



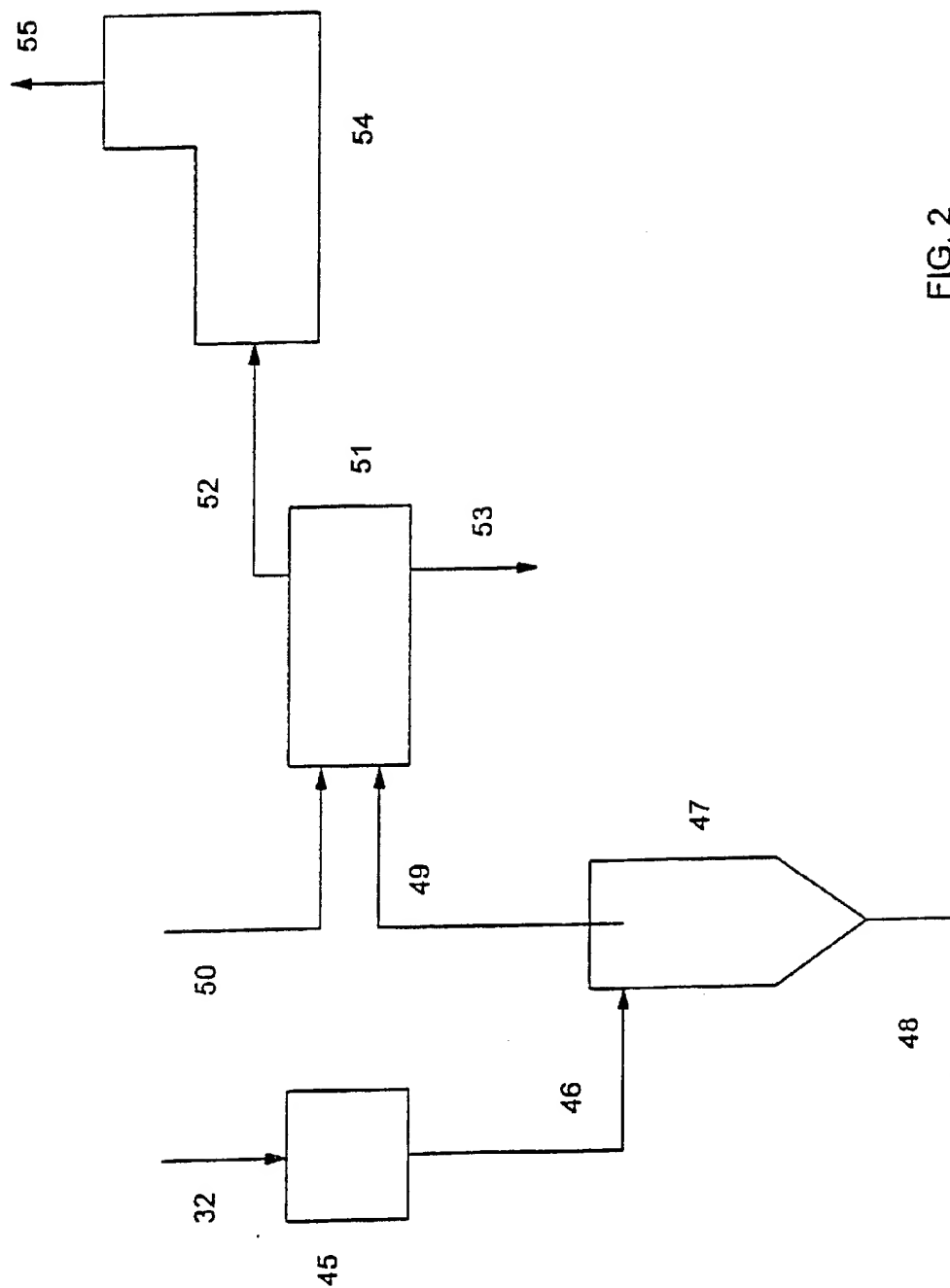


FIG. 2

DERWENT- 1999-328375

ACC-NO:

DERWENT- 200449

WEEK:

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Production of 1,2-dichloroethane comprising oxy-chlorination of ethylene on a copper-containing fluid-bed catalyst, with retention of catalyst in the reactor by superfine filtration

INVENTOR: ERTL, H; KAMMERHOFER, P ; MIELKE, I ; SCHWARZMAIER, P

PRIORITY-DATA: 1997DE-1053165 (December 1, 1997)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
CZ 293727 B6	July 14, 2004	N/A	000	C07C 017/156
DE 19753165 A1	June 2, 1999	N/A	005	C07C 019/045
WO 9928280 A1	June 10, 1999	G	000	C07C 017/156
EP 1036054 A1	September 20, 2000	G	000	C07C 017/156
NO 200002763 A	May 30, 2000	N/A	000	C07C 017/156
BR 9814713 A	October 3, 2000	N/A	000	C07C 017/156
CZ 200002044 A3	September 13, 2000	N/A	000	C07C 017/156
HU 200100487 A2	June 28, 2001	N/A	000	C07C 017/156
EP 1036054 B1	October 17, 2001	G	000	C07C 017/156
MX 2000005367 A1	April 1, 2001	N/A	000	C07C 017/156
DE 59801815 G	November 22, 2001	N/A	000	C07C 017/156
ES 2162492 T3	December 16, 2001	N/A	000	C07C 017/156
US 6417414 B1	July 9, 2002	N/A	000	C07C 017/15
MX 211369 B	November 13, 2002	N/A	000	C07C 017/156
CA 2312922 C	July 20, 2004	E	000	C07C 017/156

INT-CL (IPC): B01J008/24, C07C017/15 , C07C017/156 , C07C019/045

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 19753165A \* ERTL et al.

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - In a process for the production of 1,2-dichloroethane by reaction of ethylene with hydrogen chloride and oxygen (or O<sub>2</sub>-containing gas) on a copper-containing fluidized bed catalyst, the catalyst is retained in the reactor by superfine filtration.

USE - This is for the production of 1,2-dichloroethane.

ADVANTAGE - Superfine filtration removes the catalyst fines from the reaction gas and keeps this material in the reactor. This eliminates the need for

subsequent treatment with expensive and difficult-to-service cyclone equipment and enables the use of shorter, less expensive reactors. Catalyst fines are retained by using easily installed candle filters etc. which can be quickly replaced with minimal interruption of operations.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The diagram shows an oxychlorination reactor as used above.

Inlet line for HCl and oxygen; 1

Reactor; 2

Ethylene inlet line; 3

Superfine filter; 4

Transfer line to quencher; 5

Quencher column; 6

Outlet for aqueous condensate; 7

Product gas takeoff; 8

Nitrogen inlet; 9

Nitrogen preheater 10